

PAT-NO: JP407235304A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07235304 A

TITLE: METALLIC OXIDE-HYDROGEN STORAGE BATTERY

PUBN-DATE: September 5, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

IZUMI, YOICHI

FUJIWARA, SHOZO

MORIWAKI, YOSHIO

MATSUMOTO, ISAO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

N/A

APPL-NO: JP06022279

APPL-DATE: February 21, 1994

INT-CL (IPC): H01M004/38, C22C005/06 , C22C014/00 , H01M010/26

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a metallic oxide-hydrogen storage battery by which a cycle service life characteristic and a high temperature preserving characteristic are improved by adding a nonionic surface active agent to a battery as a corrosion inhibitor.

CONSTITUTION: Lithium hydroxide is dissolved by 40g/l in potassium hydroxide aqueous solution having specific gravity of 1.30, and a nonionic surface active agent of a corrosion inhibitor is added so that the concentration becomes 100ppm, and electrolyte is formed. Hydrogen storage alloy is created by arc melting, and after it is pulverized by a machine, it is sifted out, and an

average particle diameter is set in $20\mu\text{m}$. This is kneaded together with water and carboxydimethyl cellulose of a binding agent, and is formed as a paste shape, and is filled in a foaming nickel porous body having porosity of 95%. This is vacuum-dried at 120°C , and is formed as a negative electrode. A positive electrode is used by installing a lead plate by using a foaming nickel pole. Polypropylene nonwoven fabric having a hydrophilic property is used as a separator, and the negative electrode, the positive electrode and the separator are combined with each other, and are formed in a spiral shape of three layers, and are housed in a cylindrical battery jar.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-235304

(43) 公開日 平成7年(1995)9月5日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/38		A		
C 2 2 C 5/06				
	14/00	A		
H 0 1 M 10/26				

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-22279

(22) 出願日 平成6年(1994)2月21日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 和泉 陽一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 藤原 昌三

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 森脇 良夫

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小鍛治 明 (外2名)

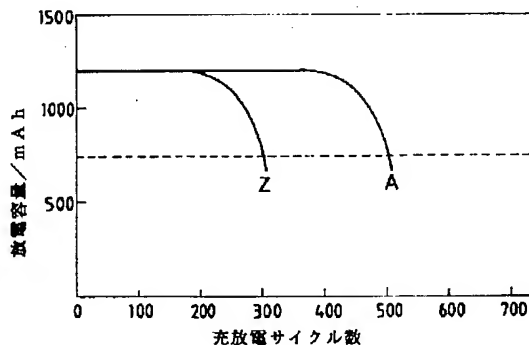
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属酸化物・水素蓄電池

(57) 【要約】

【目的】 充放電サイクル寿命、高温保存特性に優れた金属酸化物・水素蓄電池を提供する。

【構成】 少なくとも金属酸化物を主体とする正極と、活物質である水素を電気化学的に吸収・放出することが可能な水素吸蔵合金を主構成材料とする負極と、セパレータと、アルカリ電解液とからなる金属酸化物・水素蓄電池であって、コロージョンインヒビターとしてノニオン系界面活性剤を電池内に存在させ、これにより、水素吸蔵合金負極からの元素の溶出を抑制し、充放電サイクル寿命、高温保存特性を向上させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも金属酸化物を主体とする正極と、活物質である水素を電気化学的に吸収・放出することが可能な水素吸蔵合金を主構成材料とする負極と、セパレータと、アルカリ電解液とからなる金属酸化物・水素蓄電池であって、コロージョンインヒビターとしてノニオン系界面活性剤を電池内に存在させた金属酸化物・水素蓄電池。

【請求項2】 ノニオン系界面活性剤の量は前記電解液に対して1～1000ppmである請求項1記載の金属酸化物・水素蓄電池。

【請求項3】 ノニオン系界面活性剤は一つの分子内に、親水性を有する部分であるポリエチレンオキシドと、疎水性を有する部分であるフッ化アルキル基とを備えており、ポリエチレンオキシド中のエチレンオキシド基の数が20～100、フッ化アルキル基中の炭素数が4～14である請求項1記載の金属酸化物・水素蓄電池。

【請求項4】 ノニオン系界面活性剤の炭素骨格が直鎖である請求項1記載の金属酸化物・水素蓄電池。

【請求項5】 ノニオン系界面活性剤の平均分子量が1000～6000である請求項1記載の金属酸化物・水素蓄電池。

【請求項6】 ノニオン系界面活性剤が少なくとも負極に吸着している請求項1記載の金属酸化物・水素蓄電池。

【請求項7】 水素吸蔵合金は一般式 $AB\alpha$ （但し、AとBは異種元素であって、AはZr, Ti, Hf, Ta, Ca, Mg, Mo, Al, Si, 希土類元素から選ばれる少なくとも一種の元素、BはNi, Mg, Ca, Ti, Hf, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Pd, Cu, Ag, Zn, Cd, Al, Si, 希土類元素から選ばれる少なくとも一種の元素、 $1.5 < \alpha < 2.5$ ）で表され、主合金相が金属間化合物のLaves相に属し、その結晶構造が六方対称のC14型および立方対称のC15型の少なくとも一方であり、格子定数がC14型の場合は $a=4.8\sim 5.2\text{\AA}$ 、 $c=7.9\sim 8.3\text{\AA}$ 、C15型の場合は、 $a=6.9\sim 7.3\text{\AA}$ である請求項1記載の金属酸化物・水素蓄電池。

【請求項8】 金属酸化物はニッケル酸化物、マンガン酸化物、これら両者の混合物および両者の固溶体からなる群のうちのいずれかの金属酸化物の粉末を主材料とする請求項1記載の金属酸化物・水素蓄電池。

【請求項9】 ニッケル酸化物はその結晶中にCoが0.05～3.0重量%および/またはCd, Ca, Ag, Mn, Sr, V, Ba, Sb, Yおよび希土類元素からなる群より選ばれた一種以上の元素が5.0重量%以下で固溶されたものである請求項8記載の金属酸化物・水素蓄電池。

【請求項10】 金属酸化物の粉末を主体とした正極にC

o酸化物、Ca酸化物、Sr酸化物、Ba酸化物、Sb酸化物、Y酸化物、希土類酸化物の各粉末からなる群のうちから選ばれた一種または二種以上を0.1～10.0重量%添加した請求項8記載の金属酸化物・水素蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、活物質である水素を電気化学的に吸収・放出可能な水素吸蔵合金を電極に用いた金属酸化物・水素蓄電池の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】各種ポータブル機器用電源に広く用いられているアルカリ蓄電池として、ニッケル・カドミウム蓄電池、ニッケル・水素蓄電池などがある。このうち、ニッケル・水素蓄電池などの金属酸化物・水素蓄電池はより高容量密度が期待できるため、小型密閉蓄電池として近年急速に普及しつつある。

【0003】この金属酸化物・水素蓄電池において重要な役割を果たす水素吸蔵合金には主としてMmNi₅系合金、ZrMn₂系合金などを改良したものが用いられている。また、電解液としては、水酸化カリウム水溶液を主成分とするものが用いられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】この金属酸化物・水素蓄電池のさらなる長寿命化が市場のニーズに応えるため、あるいはポータブル機器のより一層の発展のために不可欠である。しかしながら、充放電あるいは高温での保存に伴い、水素吸蔵合金に含まれる元素のうち最も溶解しやすいものが選択的に電解液中に溶解するなどの原因で水素吸蔵合金としての性能が著しく減退し、電池の特性が劣化するため、電池のサイクル寿命特性、高温保存特性は必ずしも満足できるものではなかった。これを改善するために、水素吸蔵合金粉末を他の金属微粒子などで被覆する方法が特開平2-79369号公報で提案されている。しかし、合金の種類、表面処理の有無によって程度の違いはあるが、このような処理を施した合金においても、水素の吸蔵、放出あるいは充放電に伴って微粉化するという特有の現象を起こす。その結果、合金に新生面が現れ、その新生面からの元素の溶出が起こる。したがって、上記の提案のごとくあらかじめ水素吸蔵合金表面を他の金属元素で被覆しても、サイクル寿命特性、高温保存特性の改善法としては充分なものではなかった。

【0005】また、電解液中にアニオン系界面活性剤を添加して自己放電特性を改善する方法が特開平4-322069号公報で提案されているが、アニオン系界面活性剤はそれ自身が電荷を有するため、一般に金属イオンとの相互作用でかえって溶出を促進する場合が多い。その結果、充放電効率が低下し、充放電サイクル寿命特性が悪化するなどの問題点があり、本発明の目的には適さ

なかった。

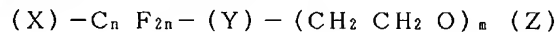
【0006】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明の金属酸化物・水素蓄電池は、前記従来技術の不都合を解消するべく、少なくとも金属酸化物を主体とする正極と、活物質である水素を電気化学的に吸収・放出することが可能な水素吸蔵合金を主構成材料とする負極と、セパレータと、アルカリ電解液とからなる金属酸化物・水素蓄電池において、コロージョンインヒビターとしてノニオン系界面活性剤を電池内に存在させ、水素吸蔵合金表面にノニオン系界面活性剤を吸着させることによって、水素吸蔵合金に含まれる元素が電解液中に溶解するのを抑制するようにした。

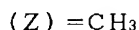
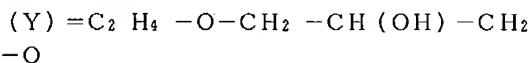
【0007】このとき、上記ノニオン系界面活性剤は炭素骨格が直鎖であり、親水部はポリエチレンオキサイド、疎水部はフッ化アルキル基で平均分子量が1000～6000であることが望ましい。また、その添加量は前記電解液に対して1～1000ppmであることが望ましい。なお、界面活性剤の親水部であるポリエチレンオキサイド中のエチレンオキシド数は20～100が好ましく、疎水部であるフッ化アルキル基中の炭素数は4～14が好ましい。

【0008】また、用いる水素吸蔵合金としては、一般式 $AB\alpha$ （但し、AとBは異種元素であって、AはZr, Ti, Hf, Ta, Ca, Mg, Mo, Al, Si, 希土類元素から選ばれる少なくとも一種の元素、BはNi, Mg, Ca, Ti, Hf, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Pd, Cu, Ag, Zn, Cd, Al, Si, 希土類元素から選ばれる少なくとも一種の元素、 $1.5 < \alpha < 2.5$ ）で表され、主合金相が金属間化合物のLaves相に属し、その結晶構造が六方対称のC14型および立方対称のC15型の少なくとも一方であり、格子定数がC14型の場合は $a=4.8 \sim 5.2 \text{ \AA}$ 、 $c=7.9 \sim 8.3 \text{ \AA}$ 、C15型の場合は、 $a=6.9 \sim 7.3 \text{ \AA}$ であるものが特に好ましい。

【0009】前記金属酸化物は、ニッケル酸化物、マン*



但し、(X)=F



$n=9$, $m=45$

水素吸蔵合金として、主たる合金相が金属間化合物のC15型Laves相である $ZrMn_{0.6}V_{0.2}Co_{0.1}Ni_{1.2}$ を用いた。

【0014】上記合金をアーク溶解で作成し、機械粉砕したのち、篩別して平均粒径を $20 \mu m$ とした。これを水および結着剤であるカルボキシメチルセルロースと練合してペースト状にし、多孔度95%の発泡状ニッケル多孔体に充填した。これを $120^\circ C$ で真空乾燥し、厚さ※50

* ガン酸化物、これら両者の混合物および両者の固溶体からなる群のうちのいずれかの金属酸化物の粉末を主材料とすることが好ましく、また、前記ニッケル酸化物はその結晶中にCoが0.05～3.0重量%および/またはCd, Ca, Ag, Mn, Sr, V, Ba, Sb, Yおよび希土類元素からなる群より選ばれた一種以上の元素が5.0重量%以下で固溶されたものであることが好ましい。また、前記金属酸化物の粉末を主体とした正極に、Co酸化物、Ca酸化物、Sr酸化物、Ba酸化物、Sb酸化物、Y酸化物、希土類酸化物の各粉末からなる群のうちから選ばれた一種または二種以上を0.1～10.0重量%添加することが好ましい。

【0010】

【作用】水素吸蔵合金粉末の表面にコロージョンインヒビターである界面活性剤の親水部分が化学吸着し、極めて薄い膜を形成することにより、充放電あるいは高温で保存される際に水素吸蔵合金中の元素が電解液中に溶解するのを抑制する。また、水素吸蔵合金が充放電に伴って微粉化して新生面が現れても電解液中の界面活性剤が新生面に速やかに吸着し、新生面からの元素の溶出を抑制する。このとき、電解液中に含まれる界面活性剤の濃度が重要となる。濃度が低すぎると十分な効果が得られず、高すぎると充放電反応が阻害され充放電効率が低下するからである。また、界面活性剤の骨格がほぼ直鎖のものが好ましい。大きな枝分かれの有るものはそれ自体の立体障害により水素吸蔵合金への吸着が充分に行われないからである。

【0011】

【実施例】以下、本発明の金属酸化物・水素蓄電池を実施例に基づき説明する。

【0012】比重1.30の水酸化カリウム水溶液に水酸化リチウムを $40 g/l$ 溶解し、濃度が100ppmになるようにコロージョンインヒビターであるノニオン系界面活性剤を加え電解液とした。ここで用いたノニオン系界面活性剤の構造式は下記の通りである。

【0013】

※0.33mmにプレスしたのち、幅39mm、長さ97mmにして負極とした。

【0015】また、正極は公知の発泡式ニッケル極を選び、幅39mm、長さ77mm、厚さ0.70mmとしてリード板を取り付けて用いた。また、セパレータは親水性を付与したポリプロピレン不織布を用い、これら負極、正極、セパレータを組み合わせ、三層の渦巻状にしてAAサイズの円筒状の電槽に収納した。これに上記の電解液を2.2cc注液し、封口して密閉電池とした。これが本発明の一実施例であり、本発明電池Aとする。

【0016】また、この電池の特性を比較するために従来の製法による電池も併せて作製した。すなわち、従来

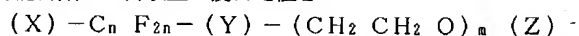
の方法としては電解液として比重1.30の水酸化カリウム水溶液に水酸化リチウムを40g/l溶解したものを界面活性剤を添加せずに先と同様の方法で電池とした。これを従来電池Zとする。これらA、Zの電池の5時間率放電時の容量は約1300mAhである。

【0017】これらの電池A、Zを充放電サイクル試験によって評価した。充電を1時間率で2時間、放電は1時間率で終止電圧1.0Vまで、雰囲気温度は20℃とした。また、電池の放電可能容量が初期の60%になったサイクル数を電池の寿命とした。その結果を図1に示す。従来電池Zでは寿命が約300サイクルであったのに対し、本発明電池Aでは約500サイクルの寿命を示した。

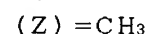
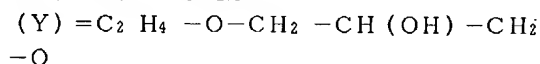
【0018】次に、放電状態の電池を65℃で保存し、開回路電圧の変化を調べた。なお、開回路電圧が0.5Vになるまでの日数を65℃保存可能日数とした。その結果を図2に示す。従来電池Zでは保存可能日数が20日であったのに対し、本発明電池Aでは40日であった。

【0019】次いで、電解液中の界面活性剤濃度の適正値を調べるため、本発明電池Aと同様の製法で電解液中の界面活性剤濃度が異なるものを作製した。電解液中の界面活性剤濃度が0.5ppmであるものを比較電池B1、1ppmであるものを本発明電池B2、10ppmであるものを本発明電池B3、1000ppmであるものを本発明電池B4、1500ppmであるものを比較電池B5とする。これらB1～B5の電池の5時間率放電時の容量は約1300mAhである。

【0020】これらの電池B1～B5を充放電サイクル試験、放電状態65℃保存試験によって評価した。試験条件は上記の方法と同様である。その結果を図3に示す。界面活性剤濃度が1ppmより小さいとサイクル寿命、保存可能日数に対して効果はほとんど認められず、1000ppmより大きいと界面活性剤が充電反応を阻害するため充電時に電池内圧が高くなり、安全弁が作動した。その結果、電解液が電池外へ放出されサイクル寿命が低下した。濃度が1～1000ppmである電池B2、B3、B4についてはいずれもサイクル寿命は400サイクル以上、保存可能日数30日以上優れた値を*



但し、(X) = HまたはF



$n = 4 \sim 14$, $m = 20 \sim 100$

で表されるものが特に優れた結果を与えることがわかった。

【0026】但し、フッ化アルキル基中の炭素骨格が枝分かれしたものではその効果が直鎖のものほど顕著ではなかった。これは枝分かれしたフッ化アルキル基の立体*

*示した。

【0021】また、電解液中へ添加する界面活性剤の親水部分であるポリエチレンオキサイド中のエチレンオキサイド基の数について比較検討するため、本発明電池Aと同様の製法で界面活性剤中のエチレンオキサイド基の数が異なるものを作製した。このとき、フッ化アルキル基の炭素数はいずれも9である。エチレンオキサイド基の数が10のものを比較電池C1、20のものを本発明電池C2、100のものを本発明電池C3、150のものを比較電池C4とする。これらC1～C4の電池の5時間率放電時の容量は約1300mAhである。

【0022】これらの電池C1～C4を充放電サイクル試験および高温保存試験によって評価した。試験条件は上記の方法と同様である。その結果を図4に示す。エチレンオキサイドの数が20～100の電池C2、C3でサイクル寿命は400サイクル以上、保存可能日数35日以上優れた結果が得られた。

【0023】さらに、電解液中へ添加する界面活性剤の疎水部分であるフッ化アルキル基中の炭素数について比較検討するため、本発明電池Aと同様の製法でフッ化アルキル基中の炭素数が異なるものを作製した。このとき、ポリエチレンオキサイド中のエチレンオキサイド基の数はいずれも45である。フッ化アルキル基中の炭素数が2のものを比較電池D1、4のものを本発明電池D2、14のものを本発明電池D3、16のものを比較電池D4とする。これらD1～D4の電池の5時間率放電時の容量は約1300mAhである。

【0024】これらの電池D1～D4を充放電サイクル試験および高温保存試験によって評価した。試験条件は上記の方法と同様である。その結果を図5に示す。フッ化アルキル基中の炭素数が4～14の電池D2、D3でサイクル寿命は400サイクル以上、保存可能日数35日以上優れた結果が得られた。

【0025】以上の実験より、電解液中の界面活性剤濃度は1～1000ppmが好ましい。また、ポリエチレンオキサイド中のエチレンオキサイド基の数は20～100、フッ化アルキル基中の炭素数は4～14であるもの、すなわち、以下の構造式

*障害により界面活性剤の水素吸蔵合金への吸着が阻害されるためと推察される。

【0027】また、界面活性剤の分子量は1000～6000のものが特に優れた結果を与えた。

【0028】次に、界面活性剤が水素吸蔵合金負極に吸着していることを確認する実験を行った。本発明電池Aを分解して負極を取り出し、流水中にて洗浄した。その後電極の元素分析を行ったところフッ素が検出された。このことより電解液に界面活性剤を含む電池から取り出した負極では界面活性剤が負極に吸着していることが明

らかになった。なお、電解液中に界面活性剤を含ませない電池ではフッ素は検出されなかった。

【0029】本実施例では電解液中にあらかじめ界面活性剤を添加して用いたが、電池内に界面活性剤を存在させる方法は電解液中への添加に限定されるものではなく、従来電池において界面活性剤の水溶液を含浸させたのち乾燥させたセパレータを使用した場合、負極をあらかじめ界面活性剤の水溶液に浸漬したのち乾燥させて使用した場合でも同様の優れた結果が得られた。

【0030】本発明は本実施例で用いた合金の他の合金系にも応用し得るものである。しかしながら主たる水素吸蔵合金が、一般式 $AB\alpha$ (但し、AとBは異種元素であって、AはZr, Ti, Hf, Ta, Ca, Mg, Mo, Al, Si, 希土類元素から選ばれる少なくとも一種の元素、BはNi, Mg, Ca, Ti, Hf, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Pd, Cu, Ag, Zn, Cd, Al, Si, 希土類元素から選ばれる少なくとも一種の元素、 $1.5 < \alpha < 2.5$) で表され、主合金相が金属間化合物のLaves相に属し、その結晶構造が六方対称のC14型および立方対称のC15型の少なくとも一方であり、格子定数がC14型の場合は $a = 4.8 \sim 5.2 \text{ \AA}$ 、 $c = 7.9 \sim 8.3 \text{ \AA}$ 、C15型の場合は、 $a = 6.9 \sim 7.3 \text{ \AA}$ である場合に特に優れた特性を示した。

【0031】なお、本実施例では正極として発泡式ニッケル極を用いたが、本発明は正極を制限するものではな

く、例えばニッケル酸化物とマンガン酸化物の混合物を活性物質とする正極を用いてもよく、また、シンター式正極などの発泡式正極以外のものを用いてもよい。

【0032】本実施例では電池のサイズはAAであったが、その他のサイズ、中型、大型、金属酸化物・水素蓄電池および開放系電池でも大きな効果が認められた。

【0033】

【発明の効果】本発明ではこのように、電池内にコロージョンインヒビターとしてノニオン系界面活性剤を添加することにより、サイクル寿命特性、高温保存特性を改善した高性能な金属酸化物・水素蓄電池が得られ、実用的価値が非常に高い。

【図面の簡単な説明】

【図1】充放電サイクルに伴う放電容量の変化を示すサイクル寿命特性図

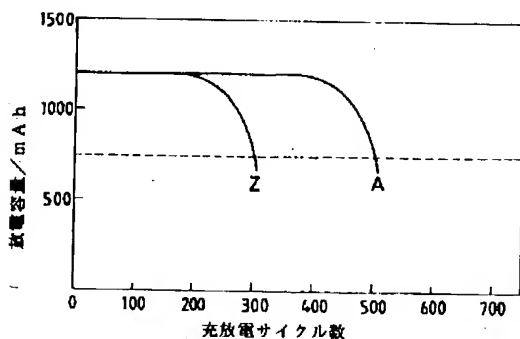
【図2】放電状態にて65℃で保存したときの開回路電圧の変化を示す高温保存特性図

【図3】充放電サイクル寿命および高温保存可能日数と界面活性剤濃度との関係を示す特性図

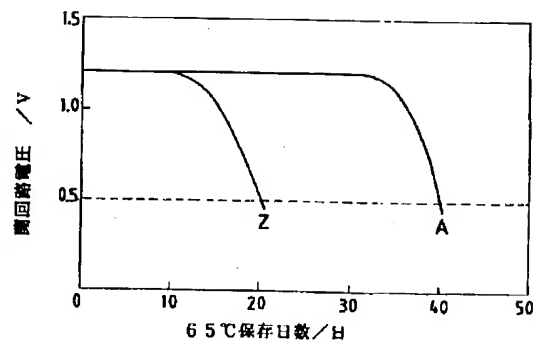
【図4】充放電サイクル寿命および高温保存可能日数と、界面活性剤のポリエチレンオキシド中のエチレンオキシド基の数との関係を示す特性図

【図5】充放電サイクル寿命および高温保存可能日数と、界面活性剤のフッ化アルキル基中の炭素数との関係を示す特性図

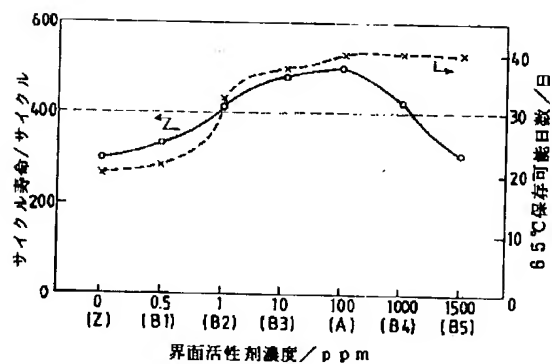
【図1】



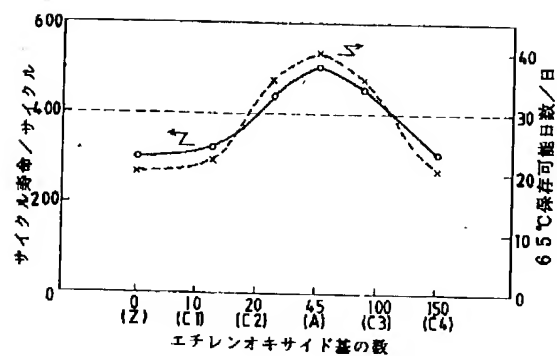
【図2】



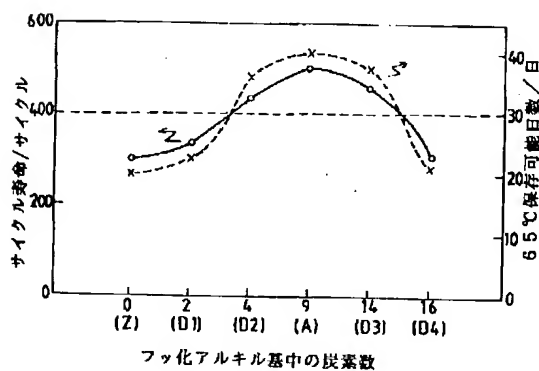
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 松本 功

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内